

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 20 465.2

**Anmeldetag:** 08. Mai 2003

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH,  
Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Flammschutzmittel-Nanocomposite-Kombination  
für thermoplastische Polymere

**IPC:** C 08 K, C 09 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Oktober 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag


  
Wehner

## Beschreibung

## 5 Flamschutzmittel-Nanocomposite-Kombination für thermoplastische Polymere

Die Erfindung betrifft eine Flamschutzmittel-Nanocomposite-Kombination für thermoplastische Polymere, sowie polymere Formmassen, die solche Flamschutzmittel-Nanocomposite-Kombinationen enthalten.

10




Im Gegensatz zu konventionellen schichtförmigen Füllstoffen wie Kaolin, Talkum oder Glimmer ist die typische Schichtdicke von Nanocomposites um den Faktor 10 bis 50 dünner. Der Durchmesser der vollständig extrafolierten Nanofüllstoffe schwankt zwischen 100 und 500 nm bei einer Schichtdicke von nur 1 nm.

15

Die hohe Teilchenfeinheit und das ausgeprägte Längen- zu Dickenverhältnis von über 100 sind dafür verantwortlich, dass bereits mit niedrigen Füllstoffkonzentrationen im Bereich weniger Gewichtsprozent außerordentliche Eigenschaftsverbesserungen bei einer Reihe von Polymerwerkstoffen erzielt werden können. Insbesondere die mechanischen, thermischen und Barriereigenschaften von Thermoplasten können verbessert werden. Durch die Bildung dreidimensionaler Netzwerke kann die Flammbeständigkeit verbessert werden.

20

25



Bevorzugt kommen Füllstoffe auf Basis von Aluminiumsilikaten bei der Herstellung von Nanocomposites zum Einsatz. Diese Füllstoffe weisen eine Schichtstruktur auf. Im Schichtsilikat Natriummontmorillonit befinden sich zwischen den Schichten Natriumionen und Wasser, der Abstand der einzelnen Schichten beträgt 1-2 nm. Bei Austausch der Natriumionen gegen organische Ionen, vor allem quarternäre organische Ammoniumverbindungen führt zu Füllstoffen mit deutlich größeren Schichtabständen von 2-3 nm. Diese Füllstoffe werden in der Literatur als Organoclays oder Nanofiller bezeichnet.

30

Die Herstellung von Polymer-Nanofiller Composites (Nanocomposites) kann durch in situ Polymerisation eines Monomers in den Schichten des entsprechend

modifizierten Schichtsilikats erfolgen. Das Monomer kann dabei in Lösung oder ohne Lösemittel in die Schichten des Silikats eindringen. Die Polymerisation kann durch geeignete Initiatoren, die sich ebenfalls in den Schichten befinden müssen, gestartet werden.

5

In technisch einfacherer Weise können Nanocomposites durch Extrusion hergestellt werden. Dabei werden Nanofiller und Polymer in der Schmelze vermischt. Bei ausreichender Verträglichkeit zwischen Polymer und Schichtsilikat kann das Polymer in die Schichten eindringen.

10

Werden bei der Herstellung der Nanocomposites die Schichten des Nanofillers ganz oder teilweise dispergiert, sind zwei unterschiedliche Strukturen möglich:



- bei interkalierten Strukturen befinden sich Polymerketten zwischen den Silikatschichten

15

- bei exfolierten Strukturen sind die einzelnen Silikatschichten vollständig und homogen in der Polymermatrix verteilt.

Es sind auch Gemische beider Strukturen möglich.

Nanocomposites zeigen aufgrund ihrer besonderen Struktur außergewöhnliche Eigenschaftsverbesserungen, u.a. Erhöhung der Steifigkeit, Verbesserung der Schlagzähigkeit, der thermischen Stabilität und der Flammwidrigkeit (Beyer, G., Nanocomposites, ein neuartiges Flammenschutzsystem, Fachtagung „Kunststoffe, Brandschutz und Flammenschutzmittel“ am 28./29.11. 2001 in Würzburg).



Da mit Nanofillern als alleinigem Flammenschutzmittel kein ausreichender Flammschutz erreicht werden kann, sind in der Literatur Versuche beschrieben, Nanofiller mit anderen Flammenschutzmitteln zu kombinieren.

Die DE 199 21 472 A1 beschreibt eine flammgeschützte Polymerzusammensetzung, bestehend aus Polymer, Magnesium- oder Aluminiumhydroxid und organisch interkaliertem Schichtsilikat.

Die PCT/WO 99/29767 beschreibt die Herstellung einer Polyamid-Nanocomposite Mischung aus Polyamid 6, Wasser und Montmorillonit. Die Zugabe des Nanofillers

wirkt sich vorteilhaft auf die Wärme-Form-Beständigkeit aus. Eine flammhemmende Wirkung ist nicht beschreiben.

Die EP-0 132 228 A1 beschreibt flammwidrige verstärkte Polyesterformmassen mit Verstärkungsfüllstoffen (bevorzugt Glasfasern), Flammschutzmitteln, 0,2 bis 4 % eines ggf. organisch modifizierten Schichtsilikates als Anti-Abtropfmittel und 0,05 bis 2 % eines Alkalimetallsalzes einer Monocarbonsäure mit 6 bis 22 C-Atomen. Als flammhemmende Zusätze werden organische Halogenverbindungen, insbesondere Brom- oder Chlorverbindungen allein oder mit synergistisch wirkenden Phosphor- oder Antimonverbindungen beschrieben.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich die flammhemmende Wirkung bestimmter phosphororganischer Flammschutzmittel durch den Zusatz von Nanofüllstoffen erheblich verbessern lässt.

15

Flammschutzmittel müssen häufig in hohen Dosierungen zugesetzt werden, um eine ausreichende Flammwidrigkeit des Kunststoffes nach internationalen Normen sicherzustellen. Aufgrund Ihrer chemischen Reaktivität, die für die Flammschutzwirkung bei hohen Temperaturen erforderlich ist, können Flammschutzmittel die Verarbeitungsstabilität von Kunststoffen beeinträchtigen. Es kann beispielsweise zu verstärktem Polymerabbau, zu Vernetzungsreaktionen, zu Ausgasungen oder Verfärbungen kommen. Effekte, die bei der Kunststoffverarbeitung ohne Flammschutzmittel eventuell gar nicht oder nur in abgeschwächter Form auftreten. Durch die erfindungsgemäße Kombination von Flammschutzmittel mit Nanocomposites kann die Dosierung von Flammschutzmittel deutlich verringert werden, was zu einer verbesserten Verarbeitung der Kunststoffe führt.

25

Insbesondere für thermoplastische Polymere haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als wirksame flammhemmende Zusätze erwiesen (DE-A-2 252 258 und DE-A-2 447 727). Calcium- und Aluminiumphosphinate sind in Polyestern als besonders effektiv wirksam beschrieben worden und beeinträchtigen die Materialeigenschaften der Polymerformmassen weniger als z.B. die Alkalimetallsalze (EP-A-0 699 708).

30

Darüber hinaus wurden synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammenschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

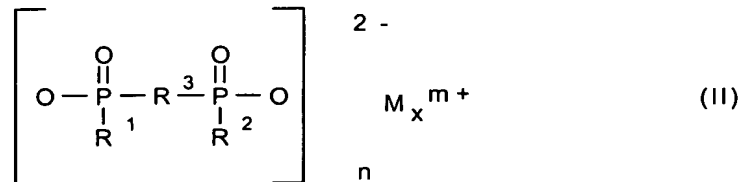
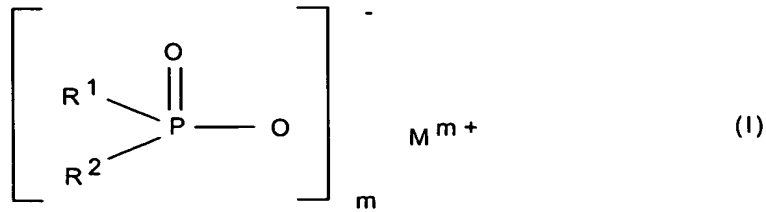
5

Zur Stabilisierung von Polymerformmassen mit phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln haben sich Carbodiimide, Isocyanate und Isocyanurate als wirksam erwiesen (DE-A-199 20 276).

- 10 Die DE-A-196 14 424 beschreibt Phosphinate in Verbindung mit Stickstoffsynergisten in Polyestern und Polyamiden. Die DE-A-199 33 901 beschreibt Phosphinate in Kombination mit Melaminpolyphosphat als
- 15 Flammenschutzmittel für Polyester und Polyamide. Die Wirkung der Phosphinate und der Stickstoffsynergisten wird im wesentlichen für Brandprüfungen nach UL 94 Vertikaltest beschrieben. Die Wirkung im Glühdrahttest nach IEC ist aber noch unzureichend. Durch die für den UL 94 Test notwendigen Dosierungen kommt es auch zu Polymerabbau und Verfärbungen der flammwidrig ausgerüsteten Kunststoffe, dem bisher noch nicht wirkungsvoll begegnet werden kann.
- 20 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Flammenschutzmittelkombinationen für Polyamide oder Polyester zur Verfügung zu stellen, die neben der Erfüllung verschiedener, im Elektro- und Elektronikbereich geforderten Brandnormen auch eine stabilisierende Wirkung auf den Kunststoff ausüben. Gelöst wird diese Aufgabe durch Zusatz von Nanofüllstoffen gegebenenfalls zusammen mit stickstoffhaltigen
- 25 Synergisten als Flammenschutzmittel.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren

30 Polymere,



worin

$\text{R}^1, \text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

$\text{R}^3$   $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;

n 1 bis 4;

x 1 bis 4

bedeuten

als Komponente B Kondensationsprodukte des Melamins und/oder

Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure und/oder Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure und/oder Gemische davon, und/oder als Komponente C ein organisch interkaliertes Schichtsilikat, ein nanosphärisches Oxid oder carbon-nanotubes.

Bevorzugt handelt es sich bei Komponente C um ein Silikat enthaltend Reste von Bentonite oder Montmorillonit, modifiziert mit einem quarternären organischen Ammoniumkation.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass erfindungsgemäße Kombinationen von Phosphinaten und Stickstoffsynergisten wie beispielsweise Melaminpolyphosphat eine deutlich verbesserte Stabilität bei der Einarbeitung in Polymere aufweisen, wenn bestimmte Nanofiller zugesetzt werden.

5

Die erfindungsgemäßen Kombinationen reduzieren die Verfärbung der Kunststoffe bei der Verarbeitung in der Schmelze und unterdrücken den Abbau der Kunststoffe zu Einheiten mit geringerem Molekulargewicht. Zudem verbessern sie das Brandverhalten.

10

Bevorzugt bedeutet M Calcium, Aluminium oder Zink.



Unter protonierten Stickstoffbasen werden bevorzugt die protonierten Basen von Ammoniak, Melamin, Triethanolamin, insbesondere  $\text{NH}_4^+$ , verstanden.

15

Bevorzugt sind  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden und bedeuten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl.

Besonders bevorzugt sind  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden und bedeuten Methyl,

20

Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

Bevorzugt bedeutet  $\text{R}^3$  Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen.



25

Bevorzugt bedeutet  $\text{R}^3$  auch Phenylen oder Naphthylen.

Geeignete Phosphinate sind in der PCT/WO 97/39053 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

30

Bevorzugte Phosphinate sind Aluminium-, Calcium- und Zinkphosphinate.

Bevorzugte Hypophosphite sind Calcium-, Zink- und Aluminiumhypophosphit.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um Kondensationsprodukte des Melamins.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den Kondensationsprodukten des Melamins um Melem, Melam, Melon und/oder höherkondensierte Verbindungen davon.

- 10 Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um Umsetzungsprodukte von Melamin mit Polyphosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemische davon.

- 15 Bevorzugt handelt es sich bei den Umsetzungsprodukten um Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melempolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder gemischte Polysalze dieses Typs.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um Melaminpolyphosphat.

- 20 Bevorzugt handelt es sich bei den Nanofillern um organisch interkalierte Schichtsilikate. Als Ausgangsmaterial für die organisch interkalierten Schichtsilikate werden vorzugsweise quellfähige Smectite, wie Montmorillonit, Hectorit, Saponit oder Beidellit, eingesetzt.

- 25 Die organisch interkalierten Schichtsilikate haben einen Schichtabstand von 1,5 bis 4 nm. Vorzugsweise sind die Schichtsilikate mit quarternären Ammoniumverbindungen, protonierten Aminen, organischen Phosphoniumionen und/oder Aminocarbonsäuren interkaliert.

- 30 Die Erfindung betrifft auch eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Nanofiller-Kombination.


Bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester,




Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe.

- 5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends.

Bevorzugt wird in der Kunststoff-Formmasse die Komponente A in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, die Komponente B in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% und die  
10 Komponente C in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

 Besonders bevorzugt wird in der Kunststoff-Formmasse die Komponente A in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-%, die Komponente B in einer Menge von 5 bis  
15 10 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

In einer anderen Ausführungsform der Kunststoff-Formmasse wird die Komponente A in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von  
20 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

Die Erfindung betrifft schließlich auch Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -  
 Fasern enthaltend die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Nanofiller-  
Kombination.

25 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymer-Formkörpern, -Filmen, -Fäden und -Fasern um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester  
30 und/oder ABS.

Bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die Komponente A in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, die Komponente B in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,05 bis

5 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt.

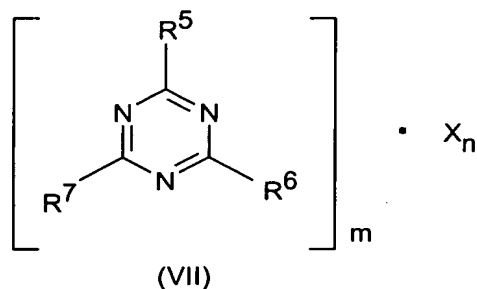
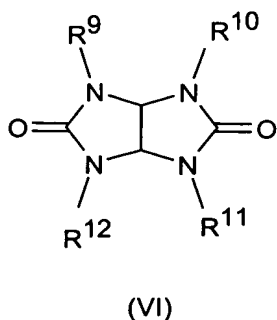
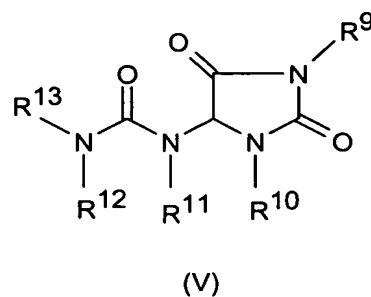
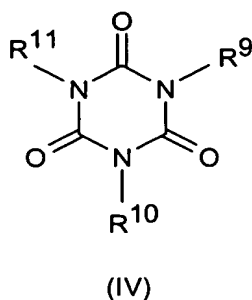
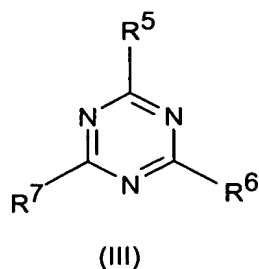
Besonders bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die Komponente A in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-%, die Komponente B in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt.

In einer anderen Ausführungsform enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die Komponente A in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt.

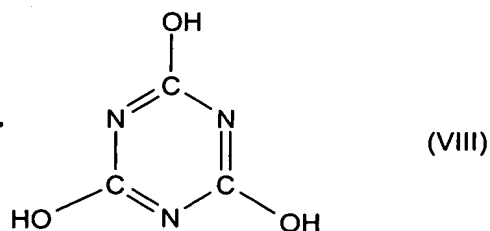
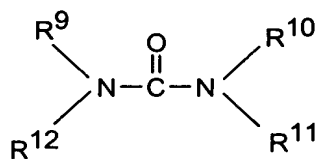
Bevorzugte stickstoffhaltige Flammenschutzmittel Komponenten sind Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Gemische davon. Besonders bevorzugt sind Melaminphosphat, -pyrophosphat oder -polyphosphat, sowie entsprechende Melam-, Melem- oder Melonphosphate. Ebenfalls bevorzugt ist Ammoniumpolyphosphat.

Die vorgenannten Nanofiller können in den verschiedensten Verfahrensschritten in den Kunststoff eingebracht werden. So ist es bei Polyamiden oder Polyestern möglich, bereits zu Beginn oder am Ende der Polymerisation/Polykondensation oder in einem folgenden Compoundierprozess die Nanofiller in die Polymerschmelze einzumischen. Weiterhin gibt es Verarbeitungsprozesse bei denen die Additive erst später zugefügt werden. Dies wird insbesondere beim Einsatz von Pigment- oder Additivmasterbatches praktiziert. Außerdem besteht die Möglichkeit, insbesondere pulverförmige Additive auf das durch den Trocknungsprozess eventuell warme Polymergranulat aufzutrommeln.

Insbesondere können auch Stickstoffverbindungen der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon



5



worin

- 10  $R^5$  bis  $R^7$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{16}$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl oder -Arylalkyl,  $-OR^8$  und  $-N(R^8)R^9$ , sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,
- $R^8$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{16}$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl,
- 15 möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl oder -Arylalkyl,
- $R^9$  bis  $R^{13}$  die gleichen Gruppen wie  $R^8$  sowie  $-OR^8$ ,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können, bedeuten, eingearbeitet werden.

5 Zusätzlich können Carbodiimide enthalten sein.

Erfindungsgemäß sind auch synergistische Kombinationen von den genannten Phosphinaten mit den vorgenannten stickstoffhaltigen Verbindungen, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammenschutzmittel effektiver wirken, als die

10 Phosphinate allein (DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727). Die Flammgeschütz Wirkung der oberflächenmodifizierten Phosphinate kann durch Kombination mit weiteren Flammenschutzmitteln, vorzugsweise stickstoffhaltigen Synergisten oder Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmitteln verbessert werden.

15 Bevorzugt enthält die Flammschutzmittelmischung 2 bis 20 Gew.-% an Phosphinat, 5 bis 30 Gew.-% an stickstoffhaltigem Flammenschutzmittel und 0,05 bis 5 Gew.-% Metalloxid oder -hydroxid oder gemischten Oxiden-Hydroxiden oder Oxid-Hydroxid-Carbonaten, die Mengenangaben bezogen auf den flammwidrig ausgerüsteten Kunststoff.

20

Besonders bevorzugt enthält die Flammschutzmittelmischung 5 bis 10 Gew.-% an Phosphinat, 5 bis 10 Gew.-% an stickstoffhaltigem Flammenschutzmittel und 0,2 bis 5 Gew.-% Oxid oder -hydroxid oder gemischten Oxiden-Hydroxiden oder Oxid-Hydroxid-Carbonaten, die Mengenangaben bezogen auf den flammwidrig



25 ausgerüsteten Kunststoff.

Bevorzugt wird die Flammschutzmittelmischung in 5 bis 30 Gew.-% den Polyamiden oder Polyestern zugemischt, um eine Flammwidrigkeit zu erreichen.

30 Bevorzugt liegt die Flammschutzmittelmischung als Granulat, Schuppen, Feinkorn, Pulver und/oder Micronisat vor.

Bevorzugt liegt die Flammenschutzmittelmischung als physikalische Mischung der Feststoffe, als Schmelzmischung, als Kompaktat, als Extrudat oder in Form eines Masterbatches vor.

- 5 Bevorzugt wird die Mischung in einer Formmasse eines Polyamides oder eines Polyesters verwendet. Geeignete Polyamide sind z.B. in der DE-A-199 20 276 beschrieben.

- 10 Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um solche vom Aminosäure-Typ und/oder vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ.

- Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um Polyamid 6 und/oder Polyamid 66.

- 15 Bevorzugt sind die Polyamide unverändert, gefärbt, gefüllt, ungefüllt, verstärkt, unverstärkt oder auch anders modifiziert.

- Bevorzugt handelt es sich bei den Polyestern um Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat.

20

Bevorzugt sind die Polyester unverändert, gefärbt, gefüllt, ungefüllt, verstärkt, unverstärkt oder auch anders modifiziert.

- 25 Besonders bevorzugt beträgt die Gesamtmenge der Flammenschutzmittelmischung 5 bis 30 Gew.-% im Polymeren.

- Gegebenenfalls können dem Polymeren weitere Additive zugesetzt werden. Als Additive können Wachse, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Antistatika oder Mischungen derartiger Additive zugesetzt werden. Als bevorzugte Stabilisatoren können Phosphonite und Phosphite oder Carbodiimide verwendet werden.
- 30

## Beispiele

### 1. Eingesetzte Komponenten

#### 5 Handelsübliche Polymere (Granulate):

Polyamid 6.6 (PA 6.6-GV):                      ®Durethan AKV 30 (Fa. Bayer AG, D)  
enthält 30 % Glasfasern.

10 Polybutylenterephthalat (PBT-GV):        ®Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Ticona, D)  
enthält 30 % Glasfasern.



#### Flammschutzmittelkomponenten (pulverförmig):

15 Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEPAL bezeichnet.

®Melapur 200 (Melaminpolyphosphat), im folgenden als MPP bezeichnet, Fa. DSM  
Melapur, NL

20 Nanofiller:

®Nanofil 919, Südchemie, Moosburg, D

Organisch modifiziertes nanodisperses Schichtsilikat mit chemischer Funktionalität



C18 n-Alkylgruppe, weißes Pulver

25

### 2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff- Formmassen

Die Polymere wurden auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Berstorff ZE 25/40)  
30 bei Temperaturen von 260 bis 310°C (PA 6.6-GV) bzw. von 240 bis 280°C (PBT-GV)  
verarbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad  
gekühlt und anschließend granuliert.

Die Flammenschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis mit dem Nanofiller vermischt und über einen Seiteneinzug der Polymerschmelze zugegeben.

- 5 Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Arburg 320 C Allrounder) bei Massetemperaturen von 270 bis 320°C (PA 6.6-GV) bzw. von 260 bis 280°C (PBT-GV) zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) und der Glühdrahtprüfung nach IEC 60695-2 auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert.

10

Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde durch Ermittlung des Schmelzvolumenindex (MVR) bei 275°C/2,16 kg bestimmt. Ein starker Anstieg des MVR-Wertes deutet auf einen Polymerabbau hin.

- 15 Die Verarbeitungseigenschaften in Polyester wurden anhand der Spezifischen Viskosität (SV) beurteilt. Aus dem Granulat der Kunststoff-Formmasse wurde nach ausreichender Trocknung eine 1,0 %ige Lösung in Dichloressigsäure hergestellt und der SV-Wert bestimmt. Je höher der SV-Wert ist, desto geringer war der Polymerabbau während der Einarbeitung des Flammenschutzmittels.

20

Sämtliche Versuche der jeweiligen Serie wurden, falls keine anderen Angaben gemacht wurden, aufgrund der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen (Temperaturprogramme, Schneckengeometrien, Spritzgießparameter, etc.), durchgeführt.

25


Die Tabellen 1 und 3 zeigen Vergleichsbeispiele, in denen eine Flammenschutzmittel-Kombination, basierend auf dem Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure (DEPAL) und dem stickstoffhaltigen Synergisten Melaminpolyphosphat (MPP) und dem Nanofiller allein verwendet wurden.


30

Die Ergebnisse der Beispiele, in denen die Flammenschutzmittel-Nanofiller-Mischung gemäß der Erfindung eingesetzt wurden, sind in den Tabellen 2 und 4 aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Kunststoff-Formmasse einschließlich der Flammenschutzmittel-Kombination und Zusatzstoffen.

Aus den Beispielen geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Zusätze (Mischung aus den Komponenten Phosphinat, Stickstoffsynergist und Nanofiller die FlammSchutzwirkung und die Verarbeitung verbessern.

- 5 Die Einarbeitung der FlammSchutzmittel in PA 6.6 führt zu einem Polymerabbau, erkennbar an hohen MVR-Werten, und zu einer Graubraun-Verfärbung der Formmassen ((Vergleichs) Beispiele 2 bis 4). Es kann nur eine Glühdrahtentzündungstemperatur (GWIT nach IEC 60695-1-13) von 700°C erreicht werden. Durch die alleinige Zugabe von Nanofiller kann keine Flammwidrigkeit  
10 erreicht werden ((Vergleichs) Beispiele 5 bis 8).

-  Wird nun eine erfindungsgemäße FlammSchutzmittel-Nanofiller-Mischung aus Phosphinat, Stickstoffsynergist und Nanofiller (erfindungsgemäße Beispiele 9 bis 12) eingesetzt, kann eine deutliche Stabilisierung der flammgeschützten  
15 Polyamidschmelze und eine wesentlich verminderte Verfärbung der Prüfkörper festgestellt werden. Zudem wird jetzt eine Glühdrahtentzündungstemperatur von über 800°C beobachtet.

- Die Einarbeitung der FlammSchutzmittel in Polyester (PBT) führt sowohl durch  
20 Depal als auch durch Melaminpolyphosphat zu Polymerabbau, erkennbar an Verringerung der SV Zahl und Gelbverfärbung beobachtet. Die Kombination von Depal und Melaminpolyphosphat führt zu einer V-0 Einstufung bei 15 Gew.-% FlammSchutzmittel. Die Glühdrahtentzündungstemperatur beträgt aber ähnlich wie  
 bei Polyamid nur maximal 700°C. Nanofiller zeigen allein so gut wie keine Wirkung  
25 als FlammSchutzmittel (Tabelle 3).

- In flammgeschütztem Polyester (PBT) wurde bei Anwendung der erfindungsgemäßen Kombination von Phosphinat, Stickstoffsynergist und Nanofiller ein deutlich verminderter Polymerabbau, erkennbar an hohen SV-Zahlen, und eine  
30 deutlich geringere Verfärbung festgestellt (Tabelle 4). Zudem wird jetzt eine Glühdrahtentzündungstemperatur von über 800°C beobachtet.

Soweit nicht anders Angegeben, handelt es sich bei Mengenangaben immer um Gew.-%.



Tabelle 1:

Vergleichsbeispiele (Versuchsreihe 1): Flammenschutz-Formmassen mit den Komponenten als einzelne Additive in glasfaserverstärktem PA 6.6.

Ver- gleich	DEPAL [%]	MPP [%]	Nanofill 919	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	GWIT/IEC 60695-2-13 [°C]	MVR [cm³/10']	Farbe*
1	0	0	0	n.k. <sup>*)</sup>	550	19	weiß
2	10	5	0	V-0	700	44	grau-braun
3	0	10	0	n.k.	650	55	grau
4	10	0	0	V-2	650	20	braun
5	0	0	1	n.k.	550	21	weiß
6	0	0	2	n.k.	550	21	weiß
7	0	0	5	n.k.	600	21	weiß
8	0	0	10	V-2.	650	21	weiß

5

<sup>\*)</sup> von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 300°C

<sup>\*\*) n.k. = nicht klassifizierbar</sup>

Tabelle 2:

- 10 Erfindungsgemäße Beispiele: Flammenschutz-Formmassen mit der Kombination von Depal mit Stickstoffsynergist und Metalloxid bzw. Hydroxid in glasfaserverstärktem PA 6.6.

Beispiele (Erfindung)	DEPAL [%]	MPP [%]	Nanofil 919 [%]	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	GWIT / IEC 60695-2-13 [°C]	MVR [cm³/10']	Farbe*
9	10	5	2	V-0	750	19	weiß
10	10	5	5	V-0	800	17	weiß
11	8	4	2	V-0	750	21	weiß
12	5	5	5	V-0	750	22	weiß

- 15 <sup>\*)</sup> von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 300°C

Tabelle 3:

Vergleichsbeispiele: Flammschutz-Formmassen mit den Komponenten als einzelne Additive in glasfaserverstärktem PBT

Ver- gleich	DEPAL [%]	MPP [%]	Nanofill 919	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	GWIT / IEC 60695-2-13 [°C]	SV-Zahl	Farbe*
13	0	0	0	n.k. <sup>*)</sup>	550	1200	weiß
14	10	5	0	V-0	700	744	weiß
15	0	10	0	n.k.	650	1134	weiß
16	10	0	0	V-2	650	643	weiß
17	0	0	2	n.k.	550	1251	weiß
18	0	0	5	n.k.	550	1238	weiß

<sup>\*)</sup> von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 275°C

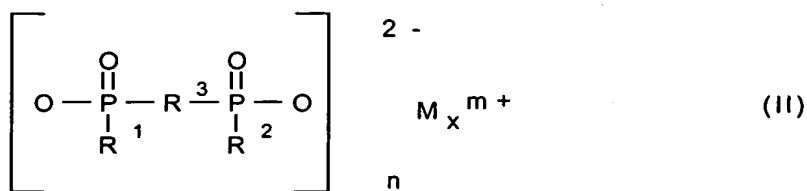
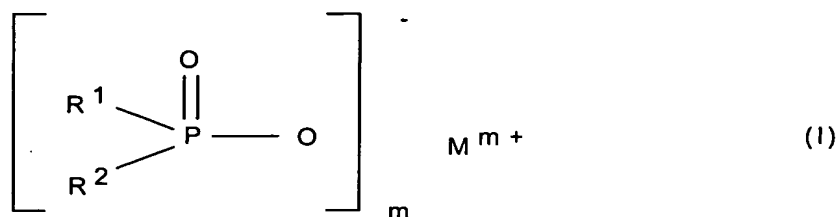
Tabelle 4:

Erfindungsgemäße Beispiele: Flammschutz-Formmassen mit der Kombination von Depal mit Stickstoffsynergist und Nanofiller in glasfaserverstärktem PBT

Beispiele (Erfindung)	DEPAL [%]	MPP [%]	Nanofil 919 [%]	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	GWIT/IEC 60695-2-13 [°C]	SV Zahl	Farbe*
19	10	5	2	V-0	750	1213	weiß
20	10	5	5	V-0	800	1289	weiß
21	8	4	2	V-0	750	1199	weiß
22	5	5	5	V-1	750	1168	weiß

<sup>\*)</sup> von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 275°C

1. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein
- 5 Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere,



worin

- 10  $\text{R}^1, \text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
- $\text{R}^3$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;
- 15  $\text{M}$  Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;
- $m$  1 bis 4;
- $n$  1 bis 4;
- $x$  1 bis 4

bedeuten

- 20 als Komponente B Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure und/oder Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure und/oder Gemische davon, und/oder als

Komponente C organisch interkalierte Schichtsilikate, ein nanosphärisches Oxid oder Carbon-Nanotubes.

2. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sind und  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.
3. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.
4. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^3$  Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen; Phenylen oder Naphthylen; Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butylnaphthylen; Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen oder Phenyl-butylen bedeutet.
5. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass M Aluminium- oder Zink-Ionen bedeutet.
6. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Kondensationsprodukte des Melamins handelt.
7. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Kondensationsprodukten des Melamins um Melem, Melam, Melon und/oder höherkondensierte Verbindungen davon handelt.
8. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Umsetzungsprodukte von Melamin mit Polyphosphorsäure und/oder um

Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemische davon handelt.

9. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Umsetzungsprodukten um Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melempolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder gemischte Polysalze dieses Typs handelt.
10. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Melaminpolyphosphat handelt.
11. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den organisch interkalierten Schichtsilikaten um Materialien handelt, deren Ausgangsmaterialien quellfähige Smektite, wie Montmorillonit, Hectorit, Saponit oder Beidellit sind.
12. Flammenschutzmittel-Nanofiller-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtsilikate mit quaternären Ammoniumverbindungen, protonierten Aminen, organischen Phosphoniumionen und/oder Aminocarbonsäuren interkaliert sind.
13. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammschutz-mittel-Nanofiller-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.
14. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe handelt.

15. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends handelt.

5 16. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, die Komponente B in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt wird.

10

17. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-%, die Komponente B in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt wird.

15

18. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt wird.

20

19. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend eine Flammschutz-mittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.

25

20. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS handelt.

30

21. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponente A in einer Menge von 2 bis 20

Gew.-%, die Komponente B in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt, enthalten.

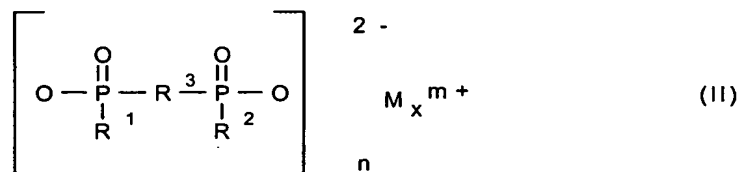
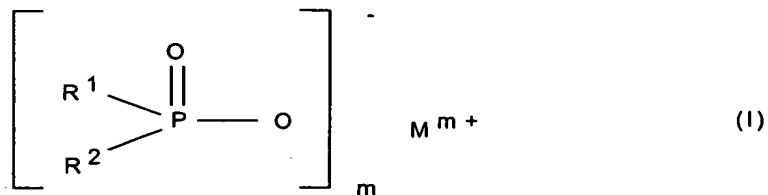
- 5 22. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponente A in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-%, die Komponente B in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt, enthalten.

10

23. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponente A in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-% und die Komponente C in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt, enthalten.

## Flammschutzmittel-Nanofiller-Kombination für thermoplastische Polymere

- 5 Die Erfindung betrifft eine neue Flammschutzmittel-Nanofiller-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere,



worin

$\text{R}^1, \text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ , linear oder verzweigt und/oder Aryl;

$\text{R}^3$   $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkylen}$ , linear oder verzweigt,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Arylen}$ , -Alkylarylen oder -Arylalkylen; M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;

n 1 bis 4;

- 20 x 1 bis 4 bedeuten, und als Komponente B Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Gemische davon und/oder als Komponente C organisch interkalierte Schichtsilikate, ein nanosphärisches Oxid oder Carbon-Nanotubes.